

⑪ Int. Cl.

C 09 K 3/14

識別記号

庁内整理番号

6561-4H

⑭ 公告 昭和60年(1985)8月14日

発明の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 新規なセリウム系研磨組成物及びその製造方法

⑯ 特 願 昭59-153308

⑰ 公 開 昭60-44577

⑱ 出 願 昭59(1984)7月25日

⑲ 昭60(1985)3月9日

優先権主張 ⑳ 1983年7月29日㉑ フランス(FR)㉒ 83.12519

㉓ 発 明 者 ビエール・ムラール

フランス国ラゴール、リュ・アルフレッド・ノーベル、39

㉔ 発 明 者 マルセル・ベルティエ

フランス国ラ・ロシエル、アブニユ・カルノ、273

㉕ 発 明 者 フランシス・タステュ

フランス国ニウ・ユ・スユール・メール、ロジエール、クール・デ・ザルエツト・ニユメロ・アン、ロテイスマン・レ・タマリ(番地なし)

㉖ 出 願 人 ローヌ・ブーラン・スベシアリテ・シミック

フランス国92400 クールブボワ、アブニユ・ダルザス、18、レ・ミロワール

㉗ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘

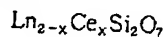
外1名

審 査 官 松 村 貞 男

1

2

⑮ 特許請求の範囲

1 少なくとも1種のCeO₂型の結晶構造相と、次式

(式中、Lnはランタニド類及びイットリウムより成る群より選ばれた1種以上の元素を表わす。xは0以上で2未満の数を表わす。)

に相当する希土類元素のピロ珪素酸より成る結晶構造相とから成ることを特徴とする新規なセリウム系研磨組成物。

2 xが0以上で0.2以下であることを特徴とする上記第1項記載の組成物。

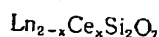
3 Lnがランタン又はネオジウムを表わすことを特徴とする上記第1項及び第2項にいずれか一つに記載の組成物。

4 さらに希土類元素酸化物の相及びガラス状又は結晶化された二酸化珪素の相を含むことを特徴とする上記第1項〜第3項のいずれか一つに記載の組成物。

5 下記の組成



30〜80%



12〜60%



0〜15%

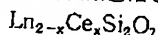


1.5〜8%

をもつことを特徴とする上記第1項〜第4項のいずれか一つに記載の組成物。

6 酸化物で表わした希土類元素75〜95%と二酸化珪素5〜25%とを含み、二酸化セリウムの百分率が全希土類元素酸化物の60〜85重量%であることを特徴とする上記第1項〜第5項のいずれか一つに記載の組成物。

7 セリウム塩溶液、塩基溶液、三価の希土類元素1種以上又はイットリウムの塩の水溶液及び希土類元素の不溶性化合物を形成し易い珪素の酸化誘導体1種以上の溶液を同時混合し、得られた沈殿を濾過し、乾燥し、850℃より高い温度で焼成することを特徴とする、少なくとも1種のCeO₂型の結晶構造相と、次式



(式中、Lnはランタニド類及びイットリウムより成る群より選ばれた1種以上の元素を表わす。xは0以上で2未満の数を表わす。)

20 に相当する希土類元素のピロ珪素酸塩より成る結晶構造相とから成ることを特徴とする新規なセリウム系研磨組成物を製造する方法。

8 セリウム塩溶液が塩化第一セリウム、硝酸第

3

一セリウム、硝酸第二セリウム又はそれらの混合物の水溶液であることを特徴とする上記第7項記載の方法。

9 セリウム塩溶液の濃度が0.2~4モル/ℓであることを特徴とする上記第7項及び第8項のいずれか一つに記載の方法。

10 セリウム塩溶液の濃度が0.5~2モル/ℓであることを特徴とする上記第9項記載の方法。

11 反応媒体にセリウムを第一セリウムの状態で導入し、酸化物を第二セリウムの状態で導入し、反応媒体に別々に或いは塩基を含有する溶液以外の溶液との混合物として酸化剤を連続添加することを特徴とする上記第7項~第10項のいずれか一つに記載の方法。

12 酸化剤がナトリウム、カリウム又はアンモニウムの過塩素酸塩、塩素酸塩、次亜塩素酸塩、過硫酸塩；過酸化水素水；空気、酸素、オゾン或いは電気化学的酸化より成る群から選ばれることを特徴とする上記第11項記載の方法。

13 第一セリウム塩に対する酸化剤の割合が理論量に対して約10~40%過剰であることを特徴とする上記第11項及び第12項のいずれか一つに記載の方法。

14 別々に或いは珪素の酸化誘導体1種以上の溶液との混合物として反応媒体に連続的に塩基を添加することを特徴とする上記第7項~第13項のいずれか一つに記載の方法。

15 塩基溶液がアンモニア水溶液、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又は炭酸ナトリウムの水溶液であることを特徴とする上記第7項記載の方法。

16 塩基溶液の規定度が1~5Nであることを特徴とする上記第15項記載の方法。

17 セリウムの当量数に対して約5%を超える過剰の当量数の塩基を使用することを特徴とする上記第15項及び第16項のいずれか一つに記載の方法。

18 反応媒体のpHが5~10であることを特徴とする上記第15項~第17項のいずれか一つに記載の方法。

19 反応媒体のpHが7~9であることを特徴とする上記第18項記載の方法。

20 反応媒体のpHが一定値に対してpH単位±0.1の範囲内に調整されていることを特徴と

4

する上記第15項~第19項記載の方法。

21 別々に又はセリウム塩溶液との混合物として、ランタニド類若しくはイットリウムより成る群より選ばれた三価の希土類元素1種以上の塩の水溶液を反応媒体に連続的に導入することを特徴とする上記第7項~第20項のいずれか一つに記載の方法。

22 三価の希土類元素1種以上の塩の水溶液がランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテシウム及びイットリウムの塩化物又は硝酸塩より成る群から選ばれたことを特徴とする上記第21項記載の方法。

23 三価の希土類元素1種以上の塩の水溶液がランタン又はネオジウムの塩の溶液であることを特徴とする上記第22項記載の方法。

24 三価の希土類元素1種以上の塩の水溶液の濃度が0.2~1モル/ℓであることを特徴とする上記第21項~第23項記載の方法。

25 セリウム塩溶液と三価の希土類元素1種以上の塩の水溶液の割合が二酸化セリウムと希土類元素酸化物の割合が60~85%となるようにしたことを特徴とする上記第7項~第24項のいずれか一つに記載の方法。

26 別々に又は塩基溶液との混合物として、希土類元素の不溶性化合物を形成し易い珪素の酸化誘導体1種以上の溶液を反応媒体に連続的に添加することを特徴とする上記第7項~第25項のいずれか一つに記載の方法。

27 珪素の酸化誘導体が二酸化珪素、珪素及びアルカリ金属珪酸塩であることを特徴とする上記第26項記載の方法。

28 珪素の酸化誘導体が珪酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ であることを特徴とする上記第27項記載の方法。

29 珪素の酸化誘導体1種の溶液の濃度が SiO_2 0.1~2.0モル/ℓであることを特徴とする上記第26項~第28項のいずれか一つに記載の方法。

30 珪素の酸化誘導体1種以上の溶液と三価の希土類元素1種以上の塩の溶液の割合が珪酸塩 (SiO_3^{2-}) の当量数と三価の希土類元素の当量数と

5

の比が0.1～1.0になるようにしたことを特徴とする上記第7項～第29項のいずれか一つに記載の方法。

31 珪酸塩 (SiO_3^{2-}) の当量数と三価の希土類元素の当量数の比が0.2～0.6であることを特徴とする上記第30項記載の方法。

32 反応媒体の温度が10～95℃であることを特徴とする上記第7項～第31項のいずれか一つに記載の方法。

33 反応媒体の温度が40～70℃であることを特徴とする上記第32項記載の方法。

34 混合物の反応媒体における滞留時間が30分～2時間であることを特徴とする上記第7項～第33項のいずれか一つに記載の方法。

35 反応塊の熟成を濾過に先立つて10～95℃の温度で30分～2時間行なうことを特徴とする上記第7項～第34項のいずれか一つに記載の方法。

36 熟成温度が50～80℃であることを特徴とする上記第35項記載の方法。

37 濾過の場合によつて連続的に周囲温度で行なうことを特徴とする上記第7項～第36項のいずれか一つに記載の方法。

38 場合によつて濾過ケーキを水で洗浄することを特徴とする上記第7項～第37項のいずれか一つに記載の方法。

39 乾燥工程を約100～600℃の温度で約30分～24時間場合によつて連続的に行なうことを特徴とする上記第7項～第38項のいずれか一つに記載の方法。

40 焼成工程を約850～1500℃の温度で約30分～10時間場合によつて連続的に行なうことを特徴とする上記第7項～第39項のいずれか一つに記載の方法。

41 焼成温度が850～1050℃であることを特徴とする上記第40項記載の方法。

42 焼成工程の後にさらに粉碎及び粒径選別を行なうことを特徴とする上記第7項～第41項のいずれか一つに記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明はセリウム系研磨組成物、その製造法及びガラス、セラミック材料その他のガラス型材料の研磨への利用に関する。

ガラス工業において実際に使用されている研磨組成物のうちで希土類元素、特にセリウム系のもの

6

のが一般に最も性能が良いことが証明されている。そのような組成物の製造法としては種々の方法が知られている。同様に、西独特許公開第2, 426, 110号明細書には、モロカイトの存在下で希土類元素硫酸塩水溶液を水酸化ナトリウムで沈殿させ、生成物を濾過し、洗浄し、乾燥し、焼成して所望の研磨組成物を得ることが提案されている。しかし、このような方法では、特に均質でないこと、構造が決まっていないこと及び得られた生成物に再現性がみられないことにより十分満足のみく効果をもつ研磨組成物を得ることができなかった。これらの不都合は特に操作条件に由来し、反応体の濃度が反応中に変動して再現性のある生成物が得られないことによる。同様に、異物(モロカイト)が存在することと、水酸化ナトリウムで沈殿させると複硫酸塩、ヒドロキシ硫酸塩及び水酸化物のような複雑な生成物の混合物が生じ反応中にその量と種類が変動し得ることとに由来している。

同様に、セリウムを予め酸化させておいた希土類元素硝酸塩溶液にアンモニアを添加して水酸化セリウムを沈殿させることによりセリウム系研磨組成物を製造することが提案されている(ケミカル・アブストラクツ 80, 51688 (1974))。このような方法には硝酸セリウムアンモニウムを使用した再結晶により精製する追加工程と希酸を使用した焼成酸化物の回収とが必要であるため、得られた生成物は研磨効果が十分ではない。その上、そのような組成物は均質性、構造的性及び再現性において十分な品質が得られない。

希土類元素炭酸塩—珪灰石(ウオラストナイト)の沈殿を形成し、これを分離し焼成することにより研磨組成物を調整する方法は米国特許第3, 768, 989号明細書から公知である。また、市販の希土類元素炭酸塩溶液を弗化珪素酸又はヒドロ弗化珪素酸で処理することにより製造された研磨組成物は米国特許第3, 262, 766号明細書から公知である。これら二つの米国特許明細書に記載の方法に従つて調製された研磨組成物には西独特許公開第2, 426, 110号明細書の組成物について上述したのと類似の不都合がある。

前記の諸方法の不都合を解消するために本出願人は仏国特許公開第2, 472, 601号明細書において記載したように下記の工程から成ることを特徴

とする研磨組成物の新期な製造法を既に提案している。すなわち、該方法は、

a セリウム塩溶液、塩基性溶液並びに陰イオンが希土類元素の不溶性化合物を形成し易い1種以上の酸及び／又は塩の溶液を連続的に同時混

合し、その際に使用する塩基の当量数をセリウ

ムの当量数以上とするとともに反応媒体のpHを

6より大にし、

b 得られた沈殿を濾過し、

c 乾燥し、

d 焼成する

諸工程から成る。この方法によれば均質性、再現性が良好であり、水への懸濁性がよく研磨効果が良い組成物が得られる。しかしながら、前記の方法は、通常使用される陰イオンが弗素であり、弗

素の使用に付随する問題、特に液状又はガス状の流出物による公害の問題が生じるため、完全に満

足のものではない。従つて、下記の条件を、満足するような新期な研磨組成物を見出すことが問題となる。

効果があること。すなわち、大ざっぱに磨かれたガラスの表面を可及的速かに研磨できること。

適当であること。すなわち、研磨作業中にガラスに筋状の疵をつけないこと。

表面において不都合な反応を惹き起こさないこと。すなわち、ガラスに対して化学的活性が高過ぎず、焼け、オレンジ皮、水泡等の問題のないこと。

寿命が非常に長く不都合なく可及的長く使用できること。

懸濁性が良く粉末が浴中に均質に分布することができかつ沈殿が生じないこと。この分散体は懸濁してから作業中ずっと有効でなければならない。

泡立たないこと。泡が生じるとあふれたり、配管系をつまらせたり、収率を下げたり、作業者を苦しめたりする。

浴に研磨されたガラスの元素を装入しても長期間放置して傾写した後容易に再懸濁できること。すなわちケーキングの現象が生じないこと。

皮ふその他の疾患の問題をすべて回避するために、毒性をもたないこと。

心地よい色をもち使用し易い一様な製品であること。

研磨後ガラスに固着しないため迅速に清掃できること。

工場廃棄物を除去するために容易に凝集すること。

本発明の目的は前記の要求に添う新規な組成物の注目される技術分野を提供することである。

以下の説明において「ガラス」という表現はセラミック材料その他のガラス型の材料のようなガラスも含む。

ここに発見され本発明の主たる対象を構成しているのは、少なくとも1種の CeO_2 型の結晶構造相と、次式



(式中、Lnはランタニド類及びイットリウムより成る群より選ばれた1種以上の元素を表わす。 x は0以上で2未満の数を表わす。)

に相当する希土類元素のピロ珪酸塩より成る結晶構造相とから成ることを特徴とする新規なセリウム系研磨組成物である。

二つの本質的結晶構造相の近傍の場合によつては希土類元素酸化物の結晶化相又は多少とも結晶化された酸化珪素相を設けることができる。

本発明者は意外にも、本発明の新規組成物の良好な研磨特性の主要原因が $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ 相の存在にあることを発見した。

本発明の別の対象は、

セリウム塩溶液、塩基溶液、三価の希土類元素1種以上又はイットリウムの塩の水溶液及び希土類元素の不溶性化合物を形成し易い珪素の酸化誘導体1種以上の溶液を同時混合し、

得られた沈殿を濾過し、

乾燥し、850°Cより高い温度で焼成することを特徴とする上記新規研磨組成物の製造方法である。

$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶構造相が850°Cより高い温度で焼成する特別の条件下で現われることが確かめられている。

方法の第一工程において種々の反応体の混合が行なわれる。

本発明方法において使用されるセリウム塩溶液は本発明の条件下で可溶性の第一セリウム及び／又は第二セリウムの状態のセリウム塩の水溶液であればどんなものでもよく、特に塩化第一セリウム又は硝酸第一又は第二セリウム或いはこれらの

混合物が使用できる。

セリウム塩は焼成後最終組成物中に見出せるような不純物を含まないように選ばれる。純度が99%より高いセリウム塩を使用するのが有利であろう。

セリウム塩溶液の濃度は本発明では臨界的意味を持つ因子ではなく、0.2~4 モル/ℓ の広い範囲で変えることができる。0.5~2 モル/ℓ の濃度が好適である。

本発明方法の一つの好適な実施態様に従えば、セリウムを第一セリウムの状態で反応媒体に導入し、反応混合物にこの媒体と相溶性のある酸化剤を連続的に添加してこれを酸化する。適当な酸化剤としては特にナトリウム、カリウム又はアンモニウムの過塩素酸塩、塩素酸塩、次亜塩素酸塩、過硫酸塩、過酸化水素水、空気、酸素、オゾン等が挙げられる。また、電気化学的方法によつてセリウムを酸化することもできる。過酸化水素水を使用するのが好ましい。酸化すべき第一セリウム塩に対する酸化剤の割合は広い範囲で変えることができるが、一般に理論量よりも多く、理論量の10~40%過剰量が好適である。

本発明方法で使用する塩基溶液はアンモニア水溶液、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又は炭酸ナトリウムの水溶液を使用することができる。本発明ではアンモニア水溶液を使用するのが好ましい。

使用する塩基溶液の規定度は本発明では臨界的意味をもつ因子ではなく広い範囲で変えることができるが、1~5Nが有利である。

塩基溶液とセリウム塩溶液の割合は導入される塩基溶液の当量数が同時に導入されるセリウムの当量数以上であるようにする必要がある。セリウムの当量数に対して塩基の当量数が5%より多く過剰になる割合で塩基を使用するのが有利であろう。反応媒体のpHは5~10の範囲で変えられるが7~9が好ましい。pH単位0.1の誤差で上記範囲内の一定値にpHを調整するのが特に有利であろう。

三価の希土類元素1種以上又はイットリウムの塩の水溶液は本発明の条件下で可溶性でなければならない。適当な塩の例として特にランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジス

プロジウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イツテルビウム、ルテシウム、イットリウムの塩化物又は硝酸塩が挙げられる。特に、セリウム塩と、希土類元素の鉱石の処理により直接的に又は間接的に得られる希土類元素の塩類とを含有する溶液を使用することができる。ランタンとネオジムの塩を使用するのが好適である。

本発明方法で使用する1種又は2種以上の希土類元素の塩の溶液の濃度は臨界的意味をもつ因子ではなく広い範囲で変えられるが、0.2~1 モル/ℓ が好適である。

セリウム塩溶液と1種又は2種以上の三価の希土類元素の塩の水溶液の割合は、二酸化セリウムと希土類元素の酸化物 ($\text{CeO}_2 + \text{Ln}_2\text{O}_3$) の比が60~85重量%となるように決められる。

珪素の酸化誘導体1種以上の溶液は希土類元素の不溶性化合物を形成し易い珪素の酸化誘導体の任意の水溶液でよい。上記珪素誘導体は水溶性でなければならない。本発明ではこのような誘導体の例として、二酸化珪素、珪酸及びアルカリ金属珪酸塩が挙げられる。詳しくいえば、非晶質シリカ、メタ珪酸、メタ二珪酸、オルト珪酸ナトリウム、式 $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ (式中、 x は3~5を変動する。) の珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ二珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム、メタ二珪酸カリウム、四珪酸ナトリウムが挙げられる。これらの塩のどれも無水物又は水和物の形で使用してもよい。珪酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ を使用するのが好ましい。

珪素の酸化誘導体1種以上の溶液の濃度は本発明では臨界的意味をもつ因子ではなく広い範囲で変えられる。 SiO_2 のモル/ℓ で表わすと、0.1~2.0モル/ℓ である。

珪素の酸化誘導体1種以上の溶液と三価の希土類元素の塩1種以上の水溶液との割合は珪酸塩 (SiO_3^{--}) の当量数と三価の希土類元素の当量数の比が0.1~1、好ましくは0.2~0.6になるように決められる。

本発明方法では使用する陰イオンの当量数は使用する陽イオンの当量数以上であるが、反応体の混合により得られる組成物上に吸着化合物が形成されるようにする必要はない。

前記の種々の反応体溶液の混合は多くの態様に従つて行なうことができる。例えば、別々の経路

でセリウム塩溶液、場合によつて酸化剤溶液、希土類元素の塩の溶液、珪素の酸化誘導体の溶液及び塩基溶液を攪拌下連続的に添加して混合することができる。セリウム塩溶液と希土類元素の塩の溶液の予備混合を行ない、この予備混合液を他の二つの溶液と併行して反応媒体に添加することができる。また珪素の酸化誘導体の溶液と塩基溶液の予備混合をすることができる。酸化剤を使用する場合にはこれを塩基溶液以外の溶液との混合物、特にセリウム塩溶液及び／又は希土類元素の塩の溶液との混合物として使用することが可能である。

選ばれた反応体溶液の導入順序によらず、混合は瞬間的に行なわれる。反応塊に沿つて各瞬間に一定したさまざまな種類の存在物の濃度が得られる。このため均質で一定した安定した特性の組成物が得られる。

反応媒体の温度は好ましくは10～95℃、さらに好ましくは40～70℃である。

反応媒体中混合物の滞留時間は本発明においては臨界的意味をもつ因子ではなく広い範囲で変えることができるが、一般に30分～2時間の滞留時間が選ばれる。

本発明方法の別の実施態様に従えば、反応塊は濾過操作に先立つて10～95℃、好ましくは50～80℃の温度で一定時間熟成させることができる。この場合、本発明では熟成時間は臨界的意味をもつ因子ではなく広い範囲で変えられるが、30分～2時間の時間が一般に十分である。

本発明の第二工程は懸濁液の形をした反応塊の反応後濾過することから成る。この濾過操作は場合によつて連続的に周囲温度、すなわち10～25℃で行なわれる。このとき反応塊は10～90℃、好ましくは35～45℃の温度である。

本発明方法の一つの実施態様に従えば濾過ケーキを水又はアンモニウム塩溶液で洗浄することができる。この洗浄後ケーキの含水量は20～80重量％であり、一般に30～50重量％である。

濾過及び場合によつて洗浄後得られた生成物は場合によつて連続的に乾燥される。乾燥温度は100～600℃が好ましく、乾燥時間は臨界的意味をもたずこれらの条件下で30分～24時間の範囲で変えることができる。

乾燥生成物を次いで場合によつて連続的に850

℃以上、好ましくは850～1050℃の温度で焼成する。

温度範囲の上限は臨界的意味をもたず、1500℃のような高温にすることもできる。

これに対して、驚くべきことに焼成温度の下限は臨界的意味をもち850℃以上でなければならないことが確かめられた。もつとも低い温度を選ぶと本発明の研磨組成物の良好な性質の原因である $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ の結晶構造相をもたない組成物が得られる。焼成時間は30分～10時間の範囲で変えられる。

次いで、焼成物0.2～5.0μmの粒径になるように粉碎する。一般に平均粒径で表わされる凝集体の大きさは0.5～1.5μmである。平均粒径は凝集体の50重量％が平均粒径より大きいのか又は小さい直径をもつ粒径として定義される。

粉碎に続いて粒径選別操作を行なうことができる。この操作は同時に行つてもよく、順次に行なつてもよい。

本発明方法は従来の設備で実施することができる。反応体の混合は加熱装置、温度調節器、反応調節の慣用手段（温度計）、攪拌手段（アングル式又は螺旋式攪拌）、反応体導入装置及び反応容器の出口に位置したpH調節ユニットを備えた反応容器内で行なわれる。

熟成操作は反応体導入手段とpH調節ユニットを備えていない以外は上記と同じタイプの設備で行なわれる。一つの反応容器から他の反応容器への反応塊の通過は重力によつて行なわれる。

次いで、得られた懸濁液の濾過は連続濾過装置、例えばVernay型回転フィルタ又はバンド式フィルタで行なうことができる。軽く傾斜しており材料の循環を可能にするとともに、好ましくは天然ガスで供給する火炎に近い程高温になる温度勾配により乾燥と焼成を保証する回転炉を使用するのが好ましい。

焼成後得られた組成物を同一の装置、例えば一体型超微粉碎機で行なえる粉碎と粒径選別から成る仕上げ操作にかけることができる。

本発明方法によれば全体的化学分析値が下記の通り（％は重量）である研磨組成物が得られる。

酸化物で表わされた希土類元素：75～95％

二酸化物で表わされた珪素：5～25％

希土類元素酸化物の全重量に対する二酸化セリ

ウムの百分率は60~85%である。

本発明の研磨組成物は比表面積が1~35ml/gである。比表面積はザ・ジャーナル・オブ・アメリカン・ソサイエティ 60p309Fev. (1938)に記載されているBRUNAUER - EMMETT - 5 TELLER法に従って決定される。注目する適用のために3~10ml/gの比表面積をもつ組成物を選ぶのが好ましい。

走査型電子顕微鏡の検査により焼成生成物は0.2μm程度の一次粒子から成る粒子の凝集体に 10 由来する100μm未満の粒径の小さい塊であることが示されている。

Si, Ln, Ceの三つの元素は粒子の段階で均質に分布している。

本発明の組成物は本質的に二つの結晶構造相、 15 すなわち、立方体構造のCeO₂型の相と正斜方晶構造の式La_{2-x}Ce_xSi₂O₇ (式中xは0~2、好ましくは0~0.2である。)の希土類元素のピロ珪酸塩の相を含んでいる。

また、本発明の組成物は焼成温度が950℃を超 20 えるときは希土類元素の酸化物の相、一般に弗化素型の立方体構造の二三酸化物Ln₂O₃とガラス状又はクリストパライト状の結晶化した二酸化珪素の相を少量含んでいる。

種々の相の割合は使用した原料と焼成条件によ 25 って決まる。

一般に各相の割合は以下の通りである。

CeO	30~80%
Ln _{2-x} Ce _x Si ₂ O ₇	12~60%
Ln ₂ O ₃	0~15%
SiO ₂	1.5~ 8%

本発明方法により得られる組成物はガラスやそれと同様の材料の研磨に利用できる。

本発明の組成物は特に光学工業において眼鏡製造分野で連続式若しくは大量生産及び処方生産に 35 使用することができる。

上記組成物の特権的適用分野はクリスタルガラス、鏡、板ガラス特にガラス戸、二重ガラス戸、自動車のバックミラー及びテレビジョンのスクリーンをまとめたガラス工業である。

ガラスの研磨に対する本発明の組成物の使用は従来の方法に従って行なわれる。それらは一般に湿式研磨系に使用されるので水への懸濁液として使用される。

研磨浴の調製は手で攪拌するか従来の攪拌手段(アンカー型、螺旋型、タービン型等の攪拌手段)により攪拌しながら水性媒体に組成物の粉末を添加することにより簡単に実現される。

導入される組成物の量は、一般に、CeO₂で表わされた組成物の濃度が浴1ℓ当り30~200g、好ましくは約50g/ℓとなるようにする。

研磨浴の調製のために使用される水の量は臨界的意味を何らもたないが、本発明の組成物の懸濁 10 安定性を良くするために軟水すなわち硬度30°TH未満の水を使用するのが好ましい。

浴の温度は50℃未満に選ばれる。20℃程度の低温で作業するのが有利である。これは温度が少しでも上昇すると懸濁液の傾写が促進されるからで 15 ある。

本発明の研磨組成物は多くの利点を持つことが明らかにされている。

改良された外観：上質、粒径、色を示す。

均質性及び再現性の良好な性質をもつ。

同様に改良された性質：密度及び懸濁安定性を示す。

改良された性能：研磨効果、研磨速度、研磨片の屑の量が少ないこと、等が得られる。

さらに、本発明の組成物は前記の公報に記載の 25 研磨組成物に較べてその製造過程で弗素イオンが生じないという利点がある。

最後に、本発明の組成物の使用は、組成物が使 30 い古され研磨効果が低下したときにガラスの成分として再利用することができるため、特に有利である。実際、本発明の組成物はガラスの組成に干渉し易いイオンを何ら含んでいないため酸化セリウム源として引続き有利に使用することができる。

以下の実施例により本発明をさらに詳細に説明 35 するが、本発明は勿論これらの実施例に限定されない。

実施例1~3において二酸化セリウムの希土類元素の酸化物に対する比が一定値65%でありSiO₃²⁻当量数/Ln³⁺当量数の比を0.2, 0.4, 0.6に 40 変化させた組成物を例示した。

実施例4及び5においては、二酸化セリウムの希土類元素酸化物に対する比が85%でありSiO₃²⁻当量数/Ln³⁺当量数がそれぞれ0.1及び0.4である組成物が調製される。

15

得られた生成物は以下の物理化学的性質によって特徴づけられる。

化学的分析：

- ・ 希土類元素の酸化物の用量決定：用量決定は、過酸化ナトリウムの存在下焼成することにより組成物を熔融し、酸処理した後蔭酸で沈殿させた後、KHOLTOFF法に従って行なう。
- ・ SiO_2 の用量決定：用量決定は、組成物をボラックス処理によりパール状にした後X線を使用する用量決定法に従って行なう。

比表面積：

BRUNAUER-EMMETT-TELLER法（既出）により測定する。

圧縮見掛け密度：

DIN53194 規格に従って測定される。この方法の原理は既知量の粉末製品をメスシリンダーに入れ所定の条件下で沈下させることである。

結晶構造：

デバイとシェーラー伝送方法：モリブデンの単色光。

実施例 6～10は実施例 1～5 で調製された組成物をガラスの研磨に適用し、それらの能力を一連の試験により明らかにした実施例に相当する。

実施例 1～3

以下の操作方法により三つの組成物を調製する。

a 三つの予備混合ボットにそれぞれ下記の溶液を導入する。

- 1・3Nアンモニウム水溶液
- 2・ CeO_2 で表わして112 g / ℓ（すなわち Ce^{3+} 1.9当量 / ℓ）の割合で硝酸第一セリ

表 I

実施例	$\frac{\text{CeO}_2}{\text{CeO}_2+\text{La}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{SiO}_3^{2-}\text{当量}}{\text{Ln}^{3+}\text{当量}}$	焼成温度 (°C)	化学的分析		比表面積 (m ² /g)	圧縮見掛け密度
				希土類元素酸化物	全 SiO_2		
1	65	0.2	1050	90.7	9.5	9	1.2
2	65	0.4	950	82.9	17.6	4.2	1.35
3	65	0.6	950	76.4	24.7	3.6	1.45

走査型電子顕微鏡による検査の結果、実施例 1～3の組成物は0.2μm程度の一次粒子の寄せ集めによる100μm未満の小さい塊であり、それらのうち或るものは950～1000℃で融合し始めてい

16

ウムと La_2O_3 で表わして60 g / ℓ（すなわち La^{3+} 1.1当量 / ℓ）の割合で硝酸ランタンを含有する水溶液

- ・過酸化水素200容（第一セリウム塩に対する過酸化水素水の割合は35%過剰）
- 3・ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ の組成の珪酸ナトリウム溶液（実施例により変わる濃度はその詳細を表 I に示す。） SiO_2 を SiO_3^{2-} に転換するのに必要な相当量のアンモニウム水も導入する。

攪拌装置を出口にpH調整ユニットを備え温度調節された2ℓの反応容器内に下記のものを導入する。

- ・ 450cm³/hの割合の希土類元素硝酸塩溶液
 - ・ 反応pHをpH7.7に調整したアンモニア水溶液
 - 500cm³/hの割合の珪酸ナトリウム溶液
- 反応容器は45～50℃で機能し、滞留時間1時間である。

反応塊は重力により同様の反応容器に移り、そこで70℃の温度滞留時間1時間で熟成が行なわれる。

b 反応塊をブフナー濾過器を用い周囲温度で濾過する。

c 次いで得られた沈殿を120℃の乾燥室で16時間乾燥した後、陶器焼窯内で表 I に示す温度で2時間焼成する。

d 95%より高い収率で最終製品を得た。40μmの網目をもつAF NOR 篩を通すことにより大きい粒子を除去する。

次いで得られた製品の性質を調べた。

得られた結果を表 I に示す。

ることがわかる。

X線ゾンデによる試験の結果、Si, La, Ceの三つの元素は実質的に均質に分布していることが示され、シリカのみ粒子又はシリカなしの粒子

17

の存在は証明されなかつた。

実施例1～3により調製された組成物をX線回折により分析した。

観察された相は次の通りである。

実施例1の組成物：

La_2O_3 単斜（弱）+ CeO （弱）+ $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ （弱）

実施例2の組成物：

SiO_2 クリストバライト（弱）+ CeO_2 （弱）+ $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ （中）

実施例3の組成物：

SiO_2 クリストバライト（中）+ CeO_2 （強）+ $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ （中）

$\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相のパラメータは次の通りである。

	$a \pm 0.01 \text{ \AA}$	$b \pm 0.01 \text{ \AA}$	$c \pm 0.01 \text{ \AA}$
実施例1	880	1320	540
" 2	880	1321	539
" 3	880	1321	540

$\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相のパラメータは行なつた測定の精度と同じである。

CeO_2 型構造のパラメータと強度は次の通りである。

	$a \pm 0.01 \text{ \AA}$	結晶化度*
実施例1	544	
" 2	542	≈ 55
" 3	542	≈ 53

(*) 吸収係数補正後に計算した量

$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相と $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相の既知のパラメータは次の通りである。

	$a \pm 0.01 \text{ \AA}$	$b \pm 0.01 \text{ \AA}$	$c \pm 0.01 \text{ \AA}$
$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相	8.794	13.201	5.409
$\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相	8.722	13.056	5.401

18

二酸化セリウム単独の格子パラメータは5.411 \AA (JCPDS4.0593) である。

CeO_2 型構造のパラメータの強い値は CeO_2 構造にランタンが挿入されていることに対応する。

5 シリカが存在する CeO_2 構造から外へランタンが移動するのが容易になることが認められる。すなわち、シリカが少ない実施例1では CeO_2 パラメータは1050°Cで焼成した組成物であるにも拘らず5, 411 \AA の代わりに5.44 \AA に拡がっている。

10 ピロ珪酸塩相が現われるに従つて CeO_2 型格子パラメータは二酸化セリウム単独のそれに近づく。焼成の過程でランタンとセリウムの間で懸微鏡レベル(<1000 \AA)での偏析が起きる。

実施例2及び3の組成物においては、セリウムは本質的に $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ に近い形をしており、過剰のシリカはクリストバライト又はガラス状シリカの形で見出される。

本発明の組成物で観察された相のパラメータと $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相と $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相のパラメータを考え合わせると、ピロ珪酸ランタン相は式 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (式中、xは0.2未満である。)に相当すると推論することができる。

実施例 4及び5

CeO_2 で表わして146g/ℓ (すなわち Ce^{3+} が25 2.6当量/ℓ)の割合の硝酸第一セリウムと La_2O_3 で表わして26g/ℓ (すなわち La^{3+} が0.5当量/ℓ)の割合の硝酸ランタンを含有する水溶液を導入した以外は前記実施例の操作方法を繰り返した。

珪酸ナトリウム溶液の濃度は実施例4及び5において SiO_3^{2-} 当量数/ Ln^{3+} 当量数の比がそれぞれ0.1及び0.4となるようにした。得られた製品の特性を表IIに示す。

表 II

実施例	$\frac{\text{CeO}_2}{\text{CeO}_2+\text{La}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{SiO}_3^{2-}\text{当量}}{\text{Ln}^{3+}\text{当量}}$	焼成温度(°C)	化学的分析		比表面積(m ² /g)	圧縮見掛密度
				希土類元素酸化物	全 SiO_2		
4	85	0.1	1050	95.2	4.8	9	1.3
5	85	0.4	980	83.4	17.6	5.3	1.4

実施例 6~10

これらの実施例は実施例1~5に記載の本発明の組成物をガラスの研磨に適用した例を説明したものに相当する。

ガラスの研磨過程におけるそれらの挙動を判断するために次の一連の試験を行なった。

a 懸濁安定性

250cm³試験管に試験すべき組成物を50g/ℓの割合で、すなわち28° THの硬度、温度20℃水250cm³に粉末12.5gの懸濁液を導入する。懸濁液を完全に均質化した後、比重計(1000~1100の目盛)を用いて時間に対して傾写速度を追跡する。 $d=f(t)$ 曲線を描くことができる。

T_{50} は懸濁液に保持する能力について製品の挙動の数値表現である。これは測定値が最初の密度と清澄な液の最終密度との間の平均値となる時間を十進法の方で表わしたものである。

b ケーキング指数

効果が利点と欠点において同様であるとはいえず、ケーキングの圧縮を解消するのが便宜である。圧縮は新しい製品に対してである。これに対してケーキングは機械内で製品が移動する過程又はその後に見られる。

苛酷な条件(大きな速度、強い圧力)下の研磨の場合は研磨組成物は顕著な機械的摩耗をうる、すなわち塊の割れが生じ、粒径が細かい方に傾く。一方、懸濁液は外来粒子(削り取られたガラスに由来する珪酸塩)に富む。これら二つの因子が組み合わさって一日の終り又は一週間の終りにしばしば起きるように機械が停止されたときに製品が貯蔵槽及び配管系の中で稠度と固着性をもった泥の形で傾写される。ケーキングの形成が起きる。運転再開度時に再懸濁は困難であるか又は最悪の場合不可能である。

ケーキング指数を決定するためステンレス鋼製のピーカーに研磨器(以下試験参照)の形で使用に供した懸濁液を集めた。24時間放置して傾写させた後、調整された機械的攪拌(250回転/分、5分)により製品の再懸濁を行なう。上清澄を捨て、ピーカーを乾燥室に置いて再懸濁しなかつた分画を乾燥する。ケーキング指数(IC)はこの分画の最初使用した組成物の量に対する百分率である。

c 初期圧縮率

この概念は懸濁液の持続性から年代学的に生じている。実際、製品に助剤が添加されているか否かは常に傾写によつて結末がつけられる。使用者はしばしば前もつて所望の濃度に懸濁液を調製し、機械で使用する迄これを貯蔵しておく。懸濁液の調製とその使用との間に数日に達することのある時間が経過し、その間に傾写が起きる。その場合二つの形態が生じる。

傾写物が広がった感知されない層を形成する。

貯蔵槽の底部に淀む部分が固着性の泥の外観を有し、本物のコンクリートと同じ外観に見える。

製品の再懸濁は第一の場合には瞬間的に完全に行なわれ予定された濃度が見出された。

これに対して第二の場合のように製品の圧縮があると製品の一部だけが再懸濁され、浴中の研磨組成物が乏しくなる。極端な場合、貯蔵槽の底から製品を剥すのが不可能となるような割合に圧縮が達する。その結果新しい製品が使用できなくなり大きな損失が生じる。

圧縮の傾向があるか否かを評価するためにバケツの中で都市水1ℓ当り試験すべき組成物100gを分散させて良く均質化させた懸濁液5ℓを調製することから成る次の試験を実施した。24時間経過後、傾写部分の状態を「手で評価」する。48時間後及び72時間後に別々に2回測定した。触感を数値化することができないので圧縮の強さを「圧縮なし」、「軽い圧縮」及び「圧縮あり」の三段階に従つて評価する。

d 研磨効果

試験を種々の型の研磨器、すなわち発泡ポリウレタン、フェルト及びペロンを使用して行つた。

発泡ポリウレタンでの効果

二本の棒と凸形研磨ヘッドを備えた工業用機械CMVモデルICM7を使用する。ポンプで研磨すべきガラス表面に懸濁液を用いて試験すべき研磨組成物を供給する。

操作条件は次の通である。

ヘッドの速度	1500回転/分
棒の速度	1000回転/分
圧力	1200g/cm ²
懸濁液の濃度	50g/ℓ
水の硬度	28° TH
温度	20℃
研磨器	発泡ポリウレタンMPU

21

LP46 (厚さ1.3mm)

研磨すべきガラス クラウンホワイト直径55mm

ポンプ流量 3.8~4 ℓ/分

試験時間 3分

全試験時間 60分

二本のガラス製試験管の凹面に全部で3分間作業した後材料の剥れを重量により測定した。試験を1時間持続して繰り返した。

平均剥れ重量を次の単位に還元した。

・重量の単位 mg

・表面積の単位 d ml

・時間の単位 分

作業時間に対する研磨効果曲線を描た。

この曲線から研磨効果を最初の10例の結果の平均として表わす。

フェルトでの効果

単一の棒をもつCOBURN603機を使用したフェルト製研磨器を試験すべき組成物で均一に湿らせて試験を行なった。

操作条件は次の通りである。

研磨器の速度 550回転/分

棒の速度 棒は研磨器に導かれているので研磨器と同じ速度

圧 力 250g/cm²

懸濁液の濃度 50g/ℓ

水の硬度 28° TH

温 度 20°C

研磨器 フェルト製 (Blu-Streak 型)

研磨すべきガラス クラウンホワイト

タービン流量 1.2~1.4 ℓ/分

試験時間 15分

全試験時間 1時間30分

研磨効果の表現はCMV機について前記したのとすべての点において全く同じである。

研磨効果は効果のプラットすなわち45分~1時間の試験の平均値において測定した。

ペロンでの効果

前記のCOBURN機で試験を行なった。使用した研磨器はHARTFELT社製の自己接着ペロンで平坦な工具に貼り付けてある。

操作条件は次の通りである。

研磨器の速度 550回転/分

棒の速度 棒は研磨器により導かれて

22

いるので研磨器と同じ速度である。

圧 力 250g/cm²

懸濁液の濃度 50g/ℓ

水の硬度 28° TH

温 度 20°C

研磨器 ペロン

研磨すべきガラス クラウンホワイト

タービン流量 1.2~14 ℓ/分

試験時間 15分

全試験時間 3時間

研磨効果は30分、45分及び60分において得られた効果の平均をとって決定した。

上記の試験に付した本発明の研磨組成物により

15 表Ⅲに示す結果が得られた。

研磨組成物の特性を比較しそれらの性能を評価するため下記の組成をもつCe'rox1650という名称で市販されている従来の研磨組成物を紹介する。

20

・希土類元素の酸化物 94%

・酸化セリウム 66%

・酸化ランタン 19%

・酸化ネオジム 9%

・酸化プラセオジム <0.0001%

25

・F⁻で表わした弗素 4%

・P₂O₅で表わした磷酸塩 4%

圧縮見掛密度

・d_s=1.6±0.2

懸濁持続性

30

・T₅₀=3分

初期圧縮

・圧縮なし

ケーキング指数

・IC=40%

35

研磨効果

・発泡ポリウレタンでの効果 370mg/d ml/分

・フェルトでの効果 38mg/d ml/分

ペロンでの効果 44mg/d ml/分

40

本発明の組成物により良好でその上先行技術の製品の結果よりも優秀な結果が得られ、化学的組成中に、存在が常に問題となつている弗素陰イオンが製造の段階で介在しないという大きな利点がある。

表 III

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
懸濁持続性 T 50 (分)	5	4.7	4.7	3	7.5
ケーキング指数 (%)	9.0	3.0	2.0	1.0	3.0
圧 縮	なし	なし	なし	軽い	なし
研磨効果 (mg/dm ² /分)					
M.P.U	260	360	350	360	370
フェルト	39	40	40	47	41
ペロン	52	53	45	56	53